

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-211063

(P2003-211063A)

(43)公開日 平成15年7月29日(2003.7.29)

(51)Int.Cl.⁷

B 0 5 D 1/02
1/34

識別記号

F I

B 0 5 D 1/02
1/34

ターミナル*(参考)

Z 4 D 0 7 5

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2002-10094(P2002-10094)

(22)出願日 平成14年1月18日(2002.1.18)

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 吉年 信雄

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74)代理人 100068618

弁理士 蔭 経夫 (外3名)

Fターム(参考) 4D075 AA02 AA22 AA86 AE21 BB16Y

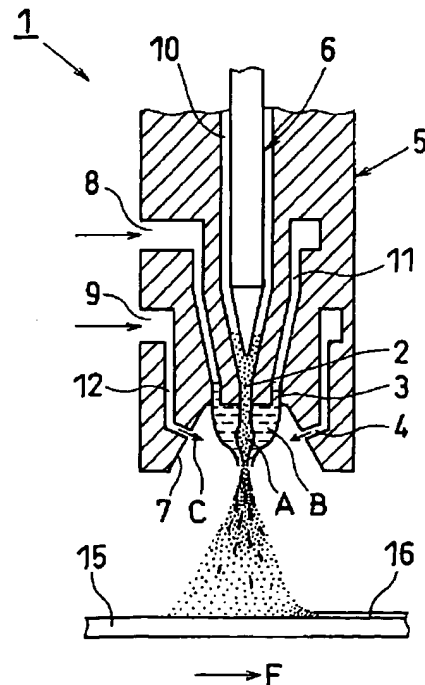
DC13 DC19 EA02 EA05 EA33

(54)【発明の名称】 スプレー塗布方法

(57)【要約】

【課題】 固体粒子を含んだ塗液を、塗着効率を低下させかつ固体粒子を沈降させることなく微粒化して塗布することができるスプレー塗布方法を提供する。

【解決手段】 中心部に塗液吐出口2を、その周りに溶媒吐出口3と圧縮気体吐出口4とをそれぞれ配設したスプレーガン1を用い、白金を担持したカーボン粒子を含む、燃料電池の電極用触媒インクを塗液Aとして、この塗液Aを溶媒Bで包む状態でスプレーガン1から吐出させ、さらに、この塗液Aと溶媒Bとの吐出流に対して圧縮気体Cを吹付けて混合微粒化して、被塗物である電解質膜15に均一に付着させる。塗液Aは予め低粘度とする必要がないので、流通経路内での固体物質の沈降が抑制されて目詰まりが生じることがなくなり、しかも、溶媒Bの外部混合により十分に微粒化が進むので、圧縮気体Cの圧力を必要以上に高くしなくてもよく、塗着効率が向上する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 スプレীগンから固体粒子を含む塗液と溶媒とを各独立に吐出させると共に、これらの吐出流の周りに前記スプレীগンから圧縮気体を吐出させ、該圧縮気体により前記塗液と溶媒とを混合微粒化して被塗物に付着させることを特徴とするスプレイ塗布方法。

【請求項2】 塗液を包むように溶媒を吐出させることを特徴とする請求1に記載のスプレイ塗布方法。

【請求項3】 固体粒子を含む塗液の粘度が、2000～50000 mPa・sであることを特徴とする請求項1または2

に記載のスプレイ塗布方法。

【請求項4】 塗液が、燃料電池の電極用触媒インクであり、固体粒子が白金を担持したカーボン粒子であることを特徴とする請求項1乃至3の何れか1項に記載のスプレイ塗布方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スプレイ塗布方法に係り、特に固体粒子を含む沈降性の高い塗液の塗布に向けて好適なスプレイ塗布方法に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、電気自動車の電源として、燃料電池特に固体高分子電解質型燃料電池（PEFC）が注目を集め、その利用が種々検討されている。このPEFCは、ナノメートルオーダーの白金触媒を担持したカーボン粒子（固体粒子）や電解質溶液等を含む触媒インク（塗液）をパーフルオロスルホン酸系ポリマー等の電解質膜に塗布した薄板を電極として用いるもので、大電流密度での作動が可能である特性を有している。

【0003】そして従来、上記電解質膜に触媒インクを塗布する方法としては、生産性に優れていることから、スプレীগンによるスプレイ塗布（エアスプレイ塗布）が多く採用されるようになってきていた（例えば、特開平6-251781号公報参照）。しかるに、前記したPEFCの電極の製造においては、固体粒子が均一に分散した塗膜を形成することが絶対的条件となっており、このため、前記エアスプレイ塗布の採用に際しては、塗液をいかに微粒化させるかが、重要な課題となっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、エアスプレイ塗布において微粒化を図るには、①圧搾エア（圧縮気体）の圧力を上げて衝突エネルギーを増大させるか、あるいは②溶媒で希釈して、塗液の粘度を100 mPa・s以下好ましく50 mPa・s以下に下げる、ことが有効であることが従来より知られており、上記した触媒インクのスプレイ塗布においても、これらの適用が検討されている。しかしながら、上記①の方法によれば、容積比で塗液1に対して600倍以上の圧搾エアが必要になるため、被塗物に衝突したジェットエアが跳ね返って、塗液粒を

弾き飛ばす現象が起こり、塗着効率が30%以下と極端に低下してしまっており、経済的損失が大きいという問題があった。特に、前記したPEFC用塗液は、高価で資源に限りがある白金を含むため、前記塗着効率の低下は極めて重大である。一方、上記②の方法によれば、粘度の低下に伴って固体粒子の沈降速度が速くなるため、塗液の輸送回路で固体粒子の沈降が進み、吐出時の単位体積当りの固体粒子比率が不安定となって、得られる塗膜厚さにバラツキが生じ易いという問題があった。この対策として攪拌や循環が有効となるが、これらの対策を行ったとしても、スプレイ塗布停止後の再スタート時には、スプレীগンの弁部や吐出口に固体粒子沈降に起因する目詰まりが生じてしまい、実質この方法の採用は断念せざるを得ない状況にあった。なお、接着剤塗布、塗料塗布の分野においても、固体粒子を含む塗液（パウダースラリー、ディスパージョン等）を用いる場合があり、この場合も、塗液の微粒化を図ろうとすると、上記と同様の問題が生じる。本発明は、上記した従来の問題点に鑑みてなされたもので、その課題とするところは、固体粒子を含んだ塗液を、塗着効率を低下させかつ固体粒子を沈降させることなく微粒化して塗布することを可能にし、もって品質的に優れた塗膜を安定して形成することができるスプレイ塗布方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明は、スプレীগンから固体粒子を含む塗液と溶媒とを各独立に吐出させると共に、これらの吐出流の周りに前記スプレীগンから圧縮気体を吐出させ、該圧縮気体により前記塗液と溶媒とを混合微粒化して被塗物に付着させることを特徴とする。このように行うスプレイ塗布方法においては、スプレীগンの外で塗液に溶媒を混合させるので、塗液を予め低粘度とする必要がなく、結果として流通経路内における固体物質の沈降が抑制される。また、溶媒の混合希釈により十分に微粒化が進むので、圧縮気体の圧力を必要以上に高くしなくてもよく、したがって塗着効率が低下することもない。本発明において、上記溶媒は、塗液を包むように吐出させるのが望ましく、これにより溶媒と塗液との混合が促進される。本発明は、上記塗液の粘度を特に問うものではないが、あまり低いと個体粒子の沈降速度が速くなって目詰まりが生じる虞があり、逆に高すぎると、スプレীগンからの吐出量が減じて重ね塗り回数が増し、生産性が低下するので、2000～50000 mPa・sの範囲とするのが望ましい。本発明はまた、固体粒子を含んでいれば塗液の種類を特に問うものではないが、塗液が上記した燃料電池の電極用触媒インクであり、固体粒子が白金を担持したカーボン粒子である場合に、極めて有用となる。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を添付図面に基いて説明する。図1は、本発明に係るスプレイ

塗布方法を実行するためのスプレイガンを示したものである。このスプレイガン1は、先端部に塗液吐出口2、溶媒吐出口3および圧縮気体吐出口4を設けたガン本体5と、このガン本体5に内装され、前記塗液吐出口2を開閉するニードル弁6と、ガン本体5の後端側に連設され、前記ニードル弁6を駆動するエアシリンダ（図示略）とを備えている。

【0007】塗液吐出口2はガン本体5の中心部に設けられ、一方、溶媒吐出口3と圧縮気体吐出口4とは前記塗液吐出口2を中心とする内・外二重のピッチ円上に等配して複数設けられている。ガン本体5の先端部は裁頭円錐状の凹部7を有するカップ形状となっており、前記塗液吐出口2と溶媒吐出口3とはこの凹部7の底面に、それぞれの口向きを軸方向へ指向させて配置され、圧縮気体吐出口4は、前記凹部7の円錐面にその口向きを半径内方向へ指向させて配置されている。一方、ガン本体5の周面には、塗液入口（図示略）と、溶媒入口8と圧縮気体入口9とが設けられており、塗液吐出口2には前記塗液入口から1つの流路10を経て塗液Aが、各溶媒吐出口3には溶媒入口8から流路11を経て溶媒Bが、各圧縮気体吐出口4には圧縮気体入口9から複数の流路12を経て圧縮気体Cがそれぞれ供給される。ニードル弁6は、前記塗液用の流路10内に配置され、常時は塗液吐出口2を閉じる状態を維持すると共に、図示を略すエアシリンダの作動により持上りが開弁動作する。なお、このスプレイガン1は、特開昭62-23463号公報の第5A図に示されたものと実質同じものであるが、同公報に記載のスプレイガンの場合は、上記塗液吐出口2をホットメルト吐出口として、上記溶媒吐出口3を加熱圧縮気体吐出口として、上記圧縮気体入口9をパターンエア吐出口としてそれぞれ用いている。

【0008】本実施の形態は、前記固体高分子電解質型燃料電池（PEFC）の電極用触媒インクをパーフルオロスルホン酸系ポリマー等の電解質膜に塗布しようとするもので、上記塗液Aは、前記触媒インクからなっている。この触媒インクとしての塗液Aは、ここでは、白金を担持したカーボン粒子と、スルフォール酸型の電解質溶液とアルコール系の溶媒と水との混合物からなっている。この塗液Aはまた、前記溶媒の配合量を調整することにより、その粘度が2000～50000 mPa・sの範囲の適当値に設定されている。この場合、白金を担持したカーボン粒子を均一に分散させるため、適宜の分散機（例えば、超音波ホモジナイザー）を用いて混合するようにしてもよい。塗液Aは、図示を略す塗液タンクに貯蔵され、上記スプレイガン1の塗液入口に圧送される。この塗液Aの圧送方式は任意であり、例えばポンプ圧送方式、タンク加圧方式、エジェクタによる吸引方式等を採用することができる。本実施の形態において、上記溶媒Bの種類は任意であるが、前記塗液Aに混入させた溶媒と同じものを用いることができる。溶媒Bは、図示を略

す溶媒タンクに貯蔵され、開閉弁の操作によりスプレイガン1の溶媒入口8に圧送される。この溶剤Bの流通を開閉する開閉弁は、ガン本体1に外付けまたは内蔵するタイプとしてもよく、この場合は、溶剤吐出口3からの溶剤Bの吐出および遮断を瞬時に行うことができる。また、上記圧縮気体Cの種類も任意であり、塗膜の酸化を防ぎたい場合は窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガスを用いるのが望ましく、コストを低く抑えたい場合はエア（圧搾エア）を用いるのが望ましい。圧縮気体Cは、図示を略すアキュムレータに貯留され、開閉弁の操作によりスプレイガン1の圧縮気体入口9に圧送される。なお、圧縮気体Cの圧力は、通常のスプレイ塗装で必要とする圧力（0.2 MPa 程度）に設定されている。

【0009】スプレイ塗布の実施に際しては、同じく図1に示すように、被塗物である電解質膜15の上方に上記スプレイガン1を所定の距離を開けて配置する。そして、例えば、コンベヤにより電解質膜Wを搬送し（搬送方向F）、この搬送に合せてスプレイガン1のニードル弁6を、図示を略すエアシリンダの作動により持上げ、これと同時に弁操作により溶媒入口8を溶媒タンクに、圧縮気体入口9をアキュムレータにそれぞれ連通させる。すると、同図に示すようにスプレイガン1の先端の塗液吐出口2から塗液Aが、溶媒吐出口3から溶媒Bが、圧縮気体吐出口4から圧縮気体Cがそれぞれ吐出するが、スプレイガン1の凹部7の底面に近い場所では、塗液Aの周りを溶媒Bが囲む二層の吐出流が形成される。しかして、この二層の吐出流は、圧縮気体吐出口3から半径内方向へ噴出する圧縮気体Cにより攪拌され、混合微粒化して霧状に電解質膜15へ向かい、その上面に付着して均一な厚さの塗膜16を形成する。本実施の形態においては、塗液Aの粘度を2000～50000 mPa・sの範囲の適当な値に設定しているため、固体粒子である、白金担持のカーボン粒子の沈降速度はゆるやかで、したがってスプレイ塗布を長時間実施しても、あるいは断続的に実施してもスプレイガン1と塗液タンクとを接続する流通経路はもとより、ニードル弁6の周りの流路10および塗液吐出口2に目詰まりが生じることはない。また、圧縮気体Cの圧力は、スプレイ塗装で通常必要とする大きさとなっているので、被塗物15上における塗液粒の跳ね返りは著しく抑制され、したがって、塗着効率が低下することもない。なお、上記実施の形態では、スプレイガン1を位置固定して被塗物15を移動させるようにしたが、両者の相対的な動きは任意であり、被塗物15を位置固定してスプレイガン1を移動させるようにしても、あるいは被塗物15を移動させながらスプレイガン1をレシプロ運動させるようにしてもよい。

【0010】

【実施例】実施例1

塗液（触媒インク）Aとして、固体粒子（白金担持のカーボン粒子）を25重量%含み、かつ粘度を2000 mPa・s

(25℃) に調整したものを用意し、また、溶媒Bとしてエタノールを、圧縮気体Cとして圧搾エアをそれぞれ用意し、前記図1に示したスプレイガン1(塗液吐出口2の口径1.17mm)を用いて、塗液Aの圧力を0.05 MPa、溶媒Bの圧力を0.05 MPa、圧縮気体Cの圧力を0.2 MPaにそれぞれ設定し、スプレイガン1を被塗物(電解質膜)15から50mm離すと共に、被塗物15を1m/minの速度で搬送しながら後述のパルススプレイ塗布を行った。この際、前記固体粒子の含有量、塗液Aの吐出量等から塗膜厚さを算出して、所望の塗膜厚さが得られるまで重ね塗りをし、塗膜の仕上り状態を調査した。そして、前記したスプレイ塗布を、休止時間を種々に設定して繰返し、塗膜の仕上り状態の変化を調査した。ここで、パルススプレイ塗布は、塗液A、溶媒Bおよび圧縮気体Cを断続的に吐出させるもので、比較的薄い塗膜を得る場合に有利な方法として特公平3-18506号公報に開示されている。本実施例1においては、このパルス条件として、塗液Aおよび溶媒Bについては、オフ/オン/オフを1サイクルとして、このサイクルを70ms/20ms/10msに設定し、圧縮気体Cについては、オフ/オンを1サイクルとして、このサイクルを60ms/40msに設定した。すなわち、塗液Aおよび溶媒Bの吐出時間(オン時間)の前後に圧縮気体Cの吐出が余分に10ms続くようにパルス条件を設定した。これは、微粒化をより一層促進するためである。

【0011】実施例2

塗液(触媒インク)Aとして、固体粒子(白金担持のカーボン粒子)を40重量%含み、かつ粘度を50000 mPa・s(25℃)に調整したものを用意し、また、溶媒Bとしてエタノールを、圧縮気体Cとして圧搾エアをそれぞれ用意し、実施例1と同じスプレイガン1を用いて、塗液Aの圧力を0.15 MPa、溶媒Bの圧力を0.15 MPa、圧縮気体Cの圧力を0.2 MPaにそれぞれ設定し、スプレイガン1を被塗物(電解質膜)15から50mm離すと共に、被塗物15を1m/minの速度で搬送しながら、実施例1と同じパルス条件でパルススプレイ塗布を行った。この際、前記固体粒子の含有量、塗液Aの吐出量等から塗膜厚さを算出して、所望の塗膜厚さが得られるまで重ね塗りをし、塗膜の仕上り状態を調査した。そして、前記したスプレイ塗布を、休止時間を種々に設定して繰返し、塗膜の仕上り状態の変化を調査した。

【0012】比較例1

塗液(触媒インク)Aとして、固体粒子(白金担持のカーボン粒子)を25重量%含み、かつ粘度を2000 mPa・s(25℃)に調整したものを用意し、また、圧縮気体Cとして圧搾エアをそれぞれ用意し、塗液吐出口と圧搾エア吐出口とを有する二流体型スプレイガン(ノードソン社製、EFD780S-SS、口径1.17mm)を用いて、塗液Aの圧力を0.05 MPa、圧搾エアの圧力を0.2 MPaにそれぞれ設定し、該スプレイガンを被塗物(電解質膜)15から50mm離すと共に、被塗物15を1m/minの速度で搬送しながら、実施例1と同じパルス条件(ただし、溶媒は含まず)でパルススプレイ塗布を行った。この際、前記固体粒子の含有量、塗液Aの吐出量等から塗膜厚さを算出して、所望の塗膜厚さが得られるまで重ね塗りをし、塗膜の仕上り状態を調査した。そして、前記したスプレイ塗布を、休止時間を種々に設定して繰返し、塗膜の仕上り状態の変化を調査した。

【0013】比較例2

塗液(触媒インク)Aとして、固体粒子(白金担持のカーボン粒子)を12.5重量%含み、かつ粘度を100 mPa・s(25℃)に調整したものを用意し、また、圧縮気体Cとして圧搾エアをそれぞれ用意し、比較例1と同じ二流体型スプレイガンを用いて、比較例1と同じ吐出条件およびパルス条件でパルススプレイ塗布を行った。この際、前記固体粒子の含有量、塗液Aの吐出量等から塗膜厚さを算出して、所望の塗膜厚さが得られるまで重ね塗りをし、塗膜の仕上り状態を調査した。そして、前記したスプレイ塗布を、休止時間を種々に設定して繰返し、塗膜の仕上り状態の変化を調査した。

【0014】調査結果

表1は、実施例1、2および比較例1、2についての塗膜の仕上り状態の調査結果を、上記した各スプレイ塗布条件と合せて一括して示したものである。なお、実施例1、2で用いたスプレイガンについては、比較例で用いた二流体型と区別するため三流体型として表記している。また、表1には、上記した重ね塗りの回数をパス数として記載した。さらに、評価については、初回のスプレイ塗布の結果と休止時間をおいた後の結果とを分けて記載している。

【0015】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
塗液	固体粒子含有量(wt%)	25	40	25	12.5
	粘度(mPa・s)	2000	50000	2000	100
スプレイガン	種類	三流体型	三流体型	二流体型	二流体型
	吐出口径(mm)	1.17	1.17	1.17	1.17
吐出条件	塗液圧(MPa)	0.05	0.15	0.05	0.05
	圧縮気体圧(MPa)	0.2	0.2	0.2	0.2
	溶媒圧(MPa)	0.2	0.2	—	—
パルス条件 (オフ/オン)	塗液(ms/ms)	70/20/10	70/20/10	70/20/10	70/20/10
	圧縮気体(ms/ms)	60/40	60/40	60/40	60/40
	溶媒(ms/ms)	70/20/10	70/20/10	—	—
被塗物	距離(mm)	50	50	50	50
	搬送速度(m/min)	1	1	1	1
調査結果	塗液吐出量(g/min)	1.2	0.2	1.2	4.8
	溶媒流出量(g/min)	1.2	0.45	—	—
	パターン幅(mm)	13	13	10	13
	パス回数	4	24	4	1
	初回判定	良	良	不良	良
	休止後判定	良	良	不良	不良

【0016】表1に示す結果より、実施例1および実施例2で形成された塗膜の仕上り状態は、極めて良好であった。また、休止時間においてスプレイ塗布をした場合、実施例1では、休止時間1時間程度まで塗膜の仕上り状態にほとんど変化がなく、固体粒子の沈降による影響は、実用上問題ないことが確認できた。また、実施例2では、休止時間を5時間にしても仕上り状態に全く変化がなく、固体粒子の沈降による影響を無視できることが明らかとなった。一方、比較例1は、初回のスプレイ塗布でオレンジピールの塗膜となり、実用不可能であることが明らかとなった。これは、塗液の粘度が高いため、微粒化が不十分となったためである。これに対し、比較例2では、初回のスプレイ塗布では良好な塗膜が得られたが、休止時間を2分おいただけで、固体粒子の沈降に起因すると思われる塗膜のムラが生じ、実用上、大きな問題があることが明らかとなった。

【0017】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明に係るスプレイ塗布方法によれば、スプレイガンの外で塗液に溶*

* 媒を混合させて微粒化するので、圧縮気体の圧力を上げる必要がないばかりか、塗液を予め低粘度にする必要がなく、品質的に優れた塗膜を、高塗着効率で安定して形成することができ、塗膜に対する品質要求が厳しくかつ高価な固体粒子を含む塗液の塗布に向けて好適となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るスプレイ塗布方法を実行するためのスプレイガンの要部構造を示す断面図である。

【符号の説明】

- 2 塗液吐出口
- 3 溶媒吐出口
- 4 圧縮気体吐出口
- 5 ガン本体
- 6 ニードル弁
- 15 電解質膜(被塗物)
- A 塗液
- B 溶媒
- C 圧縮気体

【図1】

